



⑯ Aktenzeichen: P 43 20 072.9-42
⑯ Anmeldetag: 17. 6. 93
⑯ Offenlegungstag: —
⑯ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 11. 5. 94

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑯ Patentinhaber:

BK Ladenburg GmbH Gesellschaft für chemische Erzeugnisse, 68526 Ladenburg, DE

⑯ Vertreter:

Zellentin, R., Dipl.-Geologe Dr.rer.nat., 80331 München; Zellentin, W., Dipl.-Ing.; Grußdorf, J., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anwälte, 67061 Ludwigshafen

⑯ Erfinder:

Klein, Thomas, Dr., 6900 Heidelberg, DE; Staffel, Thomas, Dr., 6831 Plankstadt, DE; Neumann, Frank, 6840 Lampertheim, DE; Merkenich, Karl, Dr., 6149 Fürth, DE

⑯ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

DE-AS 20 12 304
DE 35 46 178 A
DE-OS 21 17 449
DD 2 24 026 A1
GB 1 17 432
RO 65 600(CA 93(8):78302q);
JP 62-2 65 163 A(CA 108(10):80703t);

⑯ Verfahren zum Färben von Keramikoberflächen

⑯ Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Färben von Keramikoberflächen, wobei man die Oberfläche mit einer wässrigen Lösung von Goldsalzen mit einer Goldkonzentration von 0,1-10% behandelt, das Wasser verdampft und die Goldsalze bei Temperaturen von 300-1400°C zersetzt.

Beschreibung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein neues Verfahren zur blau, lila oder rosa Färbung von Keramikoberflächen unter Verwendung von Goldsalzen.

5 Die Herstellung von rosa Farbtönen in der Keramischen Industrie erweist sich auch als relativ problematisch. Üblich ist die Erzeugung von Pigmentfarben, die durch Zusammensintern von verschiedenartigsten Metalloxiden erzeugt und mit Borsäure als Fließhilfsmittel auf die Keramikoberfläche aufgebracht werden. Beispielsweise ist in der DD 224026 ein Pinkfarbkörper beschrieben, der die ungefähre Zusammensetzung $2\text{CaCO}_3 \times \text{SnO}_2 \times 2\text{SiO}_2 \times \text{H}_3\text{BO}_3$ besitzt und 0,1–1,5% Cr_2O_3 als farbgebende Komponente enthält. Pisch et al., Steklo Keram (10), 23–24 (1986) beschreiben ein Pigment auf Korundbasis, welches Chrom, Bor, Zink und Calciumoxide als farbgebende Komponenten enthält und bei Temperaturen von 800–1400°C hergestellt wird. Lucacio et al. (RO 65600) beschreiben ein Aluminiumhydroxidpigment, welches mit Zinknitrat und Chromnitrat dotiert und bei 1300°C zu einem rosa Pigment kalziniert wird. Iijima et al. (JP 62265163) beschreiben eine rosafarbige Keramik, welche aus Zirkonoxid und Erbiumoxid zusammengesetzt ist. Nachteilig bei diesen Pigmentpulvern ist es, daß sie entweder der gesamten Keramikmasse zugefügt werden müssen und damit keine Musterung erlauben oder nur als dünne Schicht auf der Oberfläche der Keramik aufliegen und damit die Keramikoberfläche verändern und andererseits eine nachträgliche Bearbeitung der Oberfläche nicht mehr möglich ist.

20 Es ist bekannt, daß kolloidales Gold, welches durch Zinnoxid stabilisiert ist, tief rubinrote bis lilarote Färbungen ergibt (Cassius'scher Goldpurpur). Der Zusatz dieser Produkte zu Glas oder Glasuren ergibt entsprechend rubinrot bis lila gefärbte Gläser (Goldrubinglas). (S. Stephanov et al., Keramikglasuren, Wiesbaden/Berlin 1988, Seite 127).

25 Es ist ferner bekannt, daß Goldsulforesinate, welche in einem organischen Lösungsmittel suspendiert, auf eine keramische Oberfläche aufgetragen und bei 500–800°C gebrannt werden, einen dünnen Film aus metallischem Gold ergeben, welcher einen typischen Goldglanz aufweist (vgl. DE 41 22 131 C1, DE 40 03 796 C1 oder DE 38 09 541 C1).

30 Aus der DE 39 14 294 A1 ist ferner bekannt, Goldchlorokomplexe auf poröse keramische Trägermaterialien, welche Fe_2O_3 enthalten, aufzutragen und bei Temperaturen von 300–500°C zu kalzинieren. So hergestellte Trägermaterialien sind imstande, die Oxidation von Kohlenmonoxid mit Luftsauerstoff bei Temperaturen von unter 50°C zu katalysieren.

35 Die DE-OS 21 17 449 beschreibt die Verwendung von Metallsalzen, unter anderem auch Goldchlorid, zum Färben von Keramik, wobei die Metallsalze durch Brennen in die gefärbten Metallocide überführt werden sollen. Im Fall von Gold und Platinsalzen wird dabei das entsprechende Element gebildet und eine gold- bzw. silberfarbene Schicht entstehen.

40 Aus der DE 35 46 178 A1 ist das Einbrennen von Edelmetallen (Au, Pt, Ag) auf Keramik, unter Bildung einer gold- bzw. silberfarbigen Beschichtung bekannt, welche anschließend durch Überziehen mit weiteren Farblösungen, unter Bildung eines Lüstereffekts, verziert werden.

Aus der GB 117 432 ist das Überziehen von Porzellan mit einer Platinschicht bekannt, welche aus einem entsprechenden Platinchlorid/Phenylhydrazin-Gemisch als metallischer Überzug gebildet wird. Diese relativ massive Metallbeschichtung dient dem Schutz des Porzellans vor chemischer Zerstörung.

45 Aus der DE-AS 20 12 304 ist das Färben von Keramik mit Cobalt, Chrom, Mangan, Eisen oder Titansalzlösungen bekannt, wodurch verschiedene Oxidfarben gebildet werden. Eine Färbung mit Gold ist darin nicht erwähnt, und es ist daher auch nicht zu entnehmen, daß damit Blau- oder Rosafärbungen erzielt werden können.

Es stellte sich daher die Aufgabe, ein neues Verfahren zum Färben, insbesondere Rosafärben, von Keramikoberflächen zu finden, bei dem die Färbung nachträglich in die Oberflächenschicht des keramischen Materials eingebracht werden kann und diese etwa 0,5–2 mm tief verfärbt, so daß sowohl eine Musterung, als auch eine Bearbeitung der Oberfläche möglich ist.

Diese Aufgabe wird durch die im Hauptanspruch wiedergegebenen Merkmale gelöst und durch die in den Unteransprüchen wiedergegebenen Merkmale gefördert.

50 Überraschenderweise lassen sich verdünnte wäßrige Lösungen von Goldsalzen, insbesondere Goldchloriden, wie Gold(II)-Chlorid, Tetrachlorogoldsäure, welche als Monohydrat und Trihydrat handelsüblich ist, zur Einfärbung der Oberflächen von Keramikkörpern wie Fliesen oder Porzellan verwenden. Durch Kalzinieren der so oberflächlich eingefärbten Körper wird auf sehr einfache Weise eine rosa Färbung erhalten. Die Auftragung der Goldlösungen kann in üblicherweise durch Sprühen, Tauchen, Malen, Drucken usw. mit einer wäßrigen Lösung bestimmter Konzentration der vorerwähnten Salze auf die zu färbenden Körper erfolgen. Nach dem Trocknen werden die Körper dann in einen geeigneten Ofen bei einer definierten Temperatur zwischen 300–1400°C, vorteilhafterweise etwa 800–1200°C und insbesondere zur Erzeugung einer Rosafärbung bei 1140°C gebrannt, wobei die Brenndauer etwa eine halbe bis fünf Stunden, vorzugsweise ein bis zwei Stunden beträgt. Durch das Brennen werden die Goldsalze pyrolysiert und elementares Gold in feinverteilter Form gebildet. Maßgeblich für den Farbeindruck ist die Größe und die Verteilung der Goldpartikel, welche durch Brenntemperatur und Brenndauer gesteuert wird. Bei Temperaturen von etwa 300–400°C ist der erhaltene Farbton blau und geht bei Temperaturen von 400–1000°C in lila über, um bei Temperaturen von über 1000°C einen reinen Rosaton zu ergeben. Wichtig ist auch die Konzentration der Goldsalzlösungen, da unterhalb von etwa 0,1 Gew.-% der Farbeindruck zu blau wird und oberhalb von 10 Gew.-% der Farbeindruck nach dem Brennen in einen für metallisches, amorph verteiles Gold, typischen Brauntönen umschlägt. Bevorzugt wird daher insbesondere ein Bereich von 0,3–5% Gold in der verwendeten Tränklösung.

55 Der nach dem Brennen erhaltene Farbeindruck kann objektiv mit Hilfe eines L/A/B-Systems wiedergegeben werden. In diesem System steht L für die Helligkeit, während A und B sowohl den Farbton als auch die Sättigung

angeben. A bezeichnet dabei die Position auf einer Rot-Grün-Achse und B die Position auf einer Gelb-Blau-Achse.

In der folgenden Tabelle I sind die Ergebnisse von Brennversuchen mit Fliesen, die mit unterschiedlich konzentrierten Goldchloridlösungen besprührt und bei einer einheitlichen Temperatur von 1140°C gebrannt wurden, wiedergegeben (dabei wurden 0,06 g der Goldlösung auf 1 cm² Fliesenoberfläche aufgetragen).

In der Tabelle II sind die Versuche mit einer 1%igen Goldlösung wiederholt, aber die Brenntemperatur in mehreren Schritten verändert. Es zeigt sich, daß der Farbeindruck von niederen Temperaturen (blau) zu mittleren Temperaturen (lila) bis zu hohen Temperaturen (rosa) sich verändert. Die Brennzeit wurde in beiden Versuchen einheitlich mit 1 Stunde festgelegt.

Überraschenderweise scheint die Natur des Keramikkörpers nur einen geringen Einfluß auf die Färbung zu nehmen, da sich Fliesen und Porzellanscherben unter gleichen Auftrags- und Brennbedingungen etwa in gleicher Weise färben. Voraussetzung ist nur, daß die Scherben nicht farbig brennen und somit den Farbton der Goldpartikel überdecken. Die gefärbte Schicht weist eine Dicke von ungefähr 0,5–2 mm, insbesondere etwa 1 mm auf, so daß es möglich ist, Rauhigkeiten der Scherben abzuschleifen (ca 0,3–0,5 mm) und die Oberfläche zu polieren, ohne den Farbeindruck zu entfernen. Bei insbesondere hart gebrannten Fliesen lassen sich sehr trittstabile, oberflächlich polierte Produkte herstellen. Mit entsprechenden Drucktechniken lassen sich beispielsweise Marmoreffekte für Fußbodenplatten erzeugen, wobei die erzeugten Produkte natürlichem Marmor aufgrund ihrer Festigkeit überlegen sind, andererseits wesentlich preiswerter hergestellt werden können.

Tabelle 1

Konz. an Au in Gew.%	L* (Mittelwert)	a* (Mittelwert)	b* (Mittelwert)	Brenntemp. in °C
0% (unbehandelt)	73.1	+ 1.3	+ 12.6	1140
0.3%	68.6	+ 10.8	+ 13.4 (rosa)	1140
1.25%	67.7	+ 10.1	+ 13.2 (rosa)	1140
2.5%	63.2	+ 9.4	+ 14.2 (rosa)	1140
5 %	60.7	+ 9.5	+ 14.0 (rosa)	1140
10%	57.5	+ 10.0	+ 20.4 (braun)	1140
2.5%	55.85	+ 3.60	- 4.00 (blau)	300

Tabelle 2

g Lösung/cm ² Fliese	L* (Mittelwert)	a* (Mittelwert)	b* (Mittelwert)	Brenntemp. in °C
0.06	52.32	+ 3.79	- 3.96 (blau)	400°C
0	70.5	+ 4.00	+ 9.19	400°C
0.06	53.31	+ 6.58	- 3.09 (blau)	600°C
0	75.82	+ 7.75	+ 13.98	600°C
0.06	61.01	+ 12.34	- 0.79 (lila)	800°C
0	78.08	+ 8.34	+ 13.92	800°C
0.06	60.59	+ 16.41	+ 1.27 (lila)	1600°C
0	82.48	+ 4.63	+ 11.25	1000°C
0.06	51.11	+ 13.32	+ 10.00 (rosa)	1140°C
0	66.46	+ 0.70	+ 14.61	1140°C

Patentansprüche

1. Verfahren zum blau, lila oder rosa Färben von Keramikoberflächen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberfläche mit einer wäßrigen Lösung von Goldsalzen mit einer Goldkonzentration von 0,1–10%

behandelt, das Wasser verdampft und die Goldsalze bei Temperaturen von 300—1400°C zersetzt.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Goldsalzlösung eine Konzentration von 0,3—5,0% aufweist und durch Sprühen, Tauchen, Malen oder Drucken aufgebracht wird.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Zersetzung der Goldsalze bei Temperaturen von 800—1200°C, insbesondere 1140°C, durchgeführt wird.
4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1—3, dadurch gekennzeichnet, daß als Goldsalz Gold-(III)-chlorid oder Tetrachlorogoldsäure verwendet wird.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65